

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

AN 1986-004887 [01] WPIDS

DNC C1986-002323

TI Powder compsn. for adhesives, paints etc. - comprises aluminium hydroxide and PVC, PVDC, methallyl chloride or allyl chloride.

DC A14 A81 A82 G02 G03

PA (TOAG) TOA GOSEI CHEM IND LTD

CYC 1

PI JP 60233139 A 19851119 (198601)* 5p <--
JP 62018576 B 19870423 (198720)

ADT JP 60233139 A JP 1984-89511 19840507

PRAI JP 1984-89511 19840507

AN 1986-004887 [01] WPIDS
AB JP 60233139 A UPAB: 19930922

Compsn. comprises 100 pts.wt. polymer powder having 5-200 microns average particle size consisting of vinyl chloride units, vinylidene chloride units, methallyl chloride units or allyl chloride units; and 1-20 pts.wt. aluminium hydroxide having 1-50 microns average particle size.

Pref. proportions of vinyl chloride unit, vinylidene chloride unit, (meth)allyl chloride unit, are 4-95, 4-95, and 0.5-20 wt.%, respectively.

The polymer powder is pref. prep'd. by suspension polymerisation using a copolymer of ethylene oxide with propylene oxide, etc. as suspending agent, and benzoyl peroxide as catalyst. Particle size is achieved by polymerisation or by mechanical crushing of the obtd. polymer. Suitable aluminium hydroxide is of formula Al(OH)₃. The polymer powder and aluminium hydroxide are mixed by dry blending or by adding aluminium hydroxide to a slurry of the polymer powder, mixing in the aq. dispersion, sepg. by centrifuge, and then drying by fluidising in an air stream. By this method, a uniformly mixed compsn. is obtd..

USE/ADVANTAGE - Compsn. comprises polymer powder having high compatibility with aluminium hydroxide, low melt-flow temp. (150-170 deg.C), high heat decomposition temp. (210 -220 deg.C), high peel strength, and high resistance to blocking. The compsn. is useful as adhesive agent, and paint, esp. hot-melt adhesive.

アガリクス

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-233139

⑬ Int. Cl. ¹	識別記号	厅内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)11月19日
C 08 L 27/04	CAA	7349-4J	
C 08 K 3/22	CAE	6681-4J	
// C 09 J 3/14	CEH	6681-4J 7102-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 粉末状組成物

⑯ 特 願 昭59-89511

⑰ 出 願 昭59(1984)5月7日

⑱ 発明者 磯部 安司 名古屋市港区船見町1-1 東亞合成化学工業株式会社研

究所内
⑲ 出願人 東亞合成化学工業株式 東京都港区西新橋1丁目14番1号
会社

明細書

1 発明の名称

粉末状組成物

2 特許請求の範囲

1 塩化ビニル単位、塩化ビニリデン単位及び
メタリクロライド又はナトリウムクロライド単位
からなる平均粒径5~200μの重合体粉末
100重量部及び平均粒径1~50μの水酸化
アルミニウム1~20重量部よりなる粉末状組
成物。

3 発明の詳細な説明

本発明はホットメルト型接着剤として特に有用
な粉末状組成物に関するものである。

塩化ビニル系重合体は安価であり、且つ難燃性
に優れている為、多方面に用途が開発されている。
しかしながら、塩素含有量の高い塩化ビニル系重
合体は、本質的に加温時に於ける溶融流動性が劣
り且つ分解温度と溶融流動温度とが著しく接近し
てている為、使用に制限を受け、汎用的なホットメ
ルト型接着剤として利用するには不充分であった。

さらに天然繊維或いは合成繊維より不織布又は
フェルト類を製造する場合、これに弾力的な風合
いを与える必要があるが、この繊粒径を出来るだけ
小さくする必要がある。

斯かる溶融流動性のよい微粉末を得る為に、從
来塩化ビニルと塩化ビニリデンとの共重合体を、
熱安定性が不良となる乳化重合法を避け懸濁重合
法を採用し平均粒子径100~200μの粗粒子を得、次いで冷凍粉碎法により平均粒子径10~
30μの微粉末を得る方法が知られている。しか
しながら、塩化ビニルと塩化ビニリデンとの二元
共重合体は溶融流動温度と熱分解温度が著しく接
近していて、実用的な接着温度範囲が狭く、一方
微粉末を得るのに採用される冷凍粉碎法は過剰の
エネルギーを必要とし、またコストが高くなるた
め、工業的に有利な方法とはいらず、さらに有利
な粉末状組成物の出現が望まれていた。

他方、一般に粉体粒子の形態をもつホットメル
ト型接着剤特に溶融流動性のよい樹脂の場合には
プロッキング現象を起こし易くなる。従って常温

における機械的粉砕性が困難になったり、或いは得られた製品の貯蔵安定性に支障をきたす。

また、塩化ビニルと塩化ビニリデンとの共重合体は、ホットメルト型接着剤として使用されるとき接着材への離脱性付与効果も必要であり、これについても不十分なものであつた。

本発明者等は上記した従来技術の欠点に鑑み、工業的に有用な粉末状組成物について検討した結果本発明を完成した。

即ち本発明は、塩化ビニル単位、塩化ビニリデン単位及びメタクリルクロライド又はアリルクロラайд(以下(メタ)アリルクロライドと総称する)単位からなる平均粒径5~200μの重合体粉末100重量部及び平均粒径1~50μの水酸化アルミニウム1~20重量部よりなる粉末状組成物である。

本発明の粉末状組成物は、溶融流動温度が著しく低いものであって、従来知られている塩素系重合体が200℃以上であるのに對して、180℃前後、2~3分内で接着が可能であり、また40

なると同時に、共重合速度が低下する傾向がある。

本発明における重合体粉末の製法は特に限定されないが、乳化重合法により得られる重合体は熱安定性が不良となりやすいので、懸滴重合法を採用するのが好ましい。

懸滴重合の条件は公知の条件が適宜採用され得るが、特殊な重合法として重合器内の気相部を実質的になくして重合を継続する満液重合法を採用することもできる。その例は特開昭56-125411号、同56-93710号、同56-118407号等の各公報に具体的に開示されている。重合温度は40~70℃、重合時間は1.5~30Hrが望ましい。懸滴剤としては、エチレンオキサイドとグロビレンオキサイドとの共重合体、部分ケン化ポリビニルアルコール、メチルセルロース或いは酢酸ビニルとマレイン酸との共重合体を用いることが出来、また重合用触媒としてはベンゾイルペーオキサイド、ラクロイルペーオキサイド、ジ-2-エチルヘキシルペーオキシジカルボネート、α, α'-ジメチルペレロニトリルなどが用いら

れにおいてもブロッキング性を示さないという優れた耐ブロッキング性を有している。

本発明で用いる重合体粉末における塩化ビニル単位の割合は4~9.5重量%が好ましく、20~7.5重量%がさらに好ましい。塩化ビニル単位の割合が4重量%未満の場合、熱分解温度が低下すると共に機械的粉砕性が不良となり、9.5重量%を超える場合、溶融流動温度が高くなりやすい。

塩化ビニリデン単位の割合は、4~9.5重量%が好ましく、20~7.5重量%がさらに好ましい。塩化ビニリデン単位の割合が4重量%未満の場合、溶融流動温度が高くなり、9.5重量%を超える場合、熱分解温度が低下すると共に機械的粉砕性が不良となりやすい。

(メタ)アリルクロライド単位の割合は、0.5~20重量%が好ましく、2~15重量%がさらに好ましい。(メタ)アリルクロライド単位の割合が0.5重量%未満の場合、溶融流動温度が高くなり、且つ機械的粉砕性が不良となりやすく、20重量%を超える場合、逆に機械的粉砕性が不良に

れる。

単量体の重合系への添加方法は初期に於いて各単量体を同時に仕込んで反応を開始させることが出来るが、塩化ビニルに対して共重合反応性が悪い塩化ビニリデン、或いはメタクリルクロライドなどは、重合途中に於いて逐次的に分割添加した方が均一な重合体が得られ易い。

本発明では、重合体の各構成単位に相当する各単量体即ち塩化ビニル、塩化ビニリデン及び(メタ)アリルクロライド以外に、さらに他の単量体を併用することが出来る。例えば、溶融流動温度をさらに低下させる為に、ビニルエステル、ビニルエーテル、アクリル酸エステル或いはビニルケトンを使用出来、又金属などの極性の大なる被着材への接着性を高めるには、アクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、無水マレイン酸、N-メチルアクリルアミド、メタアリルスルホン酸ソーダ、或いはグリシジルメタアクリレートなどの単量体を使用することが出来る。此等の単量体の使用は全単量体に対して10重量%以下に保持

することが望ましい。

本発明で用いる重合体粉末は前記した滴液重合法によれば重合後そのまま所定の平均粒径をもつ粉末が得られるが、一般には重合後の重合体粉末の平均粒径は50～200μであるので、これをそのまま用いるか又はこれを機械的な粉碎手段により粉碎して所定の平均粒径をもつ粉末とする。

本発明における重合体粉末の平均粒径は5～200μであり、そのうち5～50μが好ましい。平均粒径が5μ未満では特に流動状態で付着される場合微粉末すぎて接着体に付着しにくく、また揮散してロスが大きくなりやすく、200μを越えると粉末の落下が著しく、接着体に付着しにくく、また剥離強度も低下しやすい。

粉碎法としては、通常の市販粉碎機を用いて機械的粉碎工程を設けることにより行なうことが出来る。特に本発明における重合体は、常温付近における粉碎が可能であって、液体窒素などを使用する冷凍粉碎法を避けることが出来る。粉碎機としては、ボールミル、コロイドミル、ハンマーミ

7

して水分散状態で混合し、次いで遠心分離後気流又はノズル流動乾燥する方法も可能である。斯る方法により均一な粉末状組成物を得、さらに前記の粉碎方法を用いて微細粒子化された粉末状組成物を得ることが出来る。

本発明の粉末状組成物の溶融流動温度及び熱分解温度は後記実施例からわかるように、各々150～170℃、210～220℃である。

本発明の粉末状組成物は重合体粉末と水酸化アルミニウムとの相溶性がよく、溶融流動温度が低く、一方熱分解温度が高く、剥離接着強度も高く、しかも耐ブロッキング性がよいので接着剤、塗料として利用でき、特にホットメルト接着剤として有用である。

以下に実施例及び比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例において得られた重合体の物性の測定法は次の方法に従った。

1. 粒度分布

粒径が44μ以上の粒子の割合(重量%)を級式篩法により、求めた。また、平均粒径は光

ル成いはジェット粉碎機などが使用出来る。

本発明で使用される水酸化アルミニウムは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{Al}(\text{OH})_3$ の化学式で示されるもので、平均粒径1～50μの粒子である。斯る粒子が上記の重合体粉末粒子に付着して耐ブロッキング性が効率よく改良される。該水酸化アルミニウムの好い平均粒径は重合体粉末粒子径の1/100～1/2程度であり、値としては1～30μである。

また、水酸化アルミニウムの使用量は重合体粉末100重量部に対して1～20重量部である。1重量部未満の場合は耐ブロッキング性及び、燃焼性付与の効果はなく、20重量部を超える場合、溶融流動性が著しく低下し不適当である。水酸化アルミニウムの好ましい使用量は2～10重量部である。

次に重合体試験と水酸化アルミニウムの混合方法は、一般的なドライブレンド法を採用出来るが、さらに重合体粉末を懸濁重合法で製造しスラリー状態にあるとき、水酸化アルミニウムを添加する。

B

透過式粒度分布測定器(ゼイジン企業製)により求めた。

2. 溶融流動温度

平滑な鋼板上に重合体粒子をせん白器中にて3分間で、溶融し、表面が平滑になる温度を求めた。

3. 熱分解温度

重合体粒子を3分間、恒温器中に放置し、表面が黒色化する温度を求めた。

4. 剥離接着強度

厚さ約1mmのポリエチレン繊維シート上に重合体粒子を均一に30g/cm²になる様に散布し、この上に同一シートを乗せ、180℃×0.3kg/cm²×3分間でプレス圧着してから、25℃の剥離強度(180℃)を測定した。

5. 耐ブロッキング温度

粉末状サンプルをポリエチレン製袋に入れ、0.1kg/cm²になる様に繩りを乗せ10℃×2日間恒温器中に保ち、その後ブロッキング状態を観察した。

10

実施例1

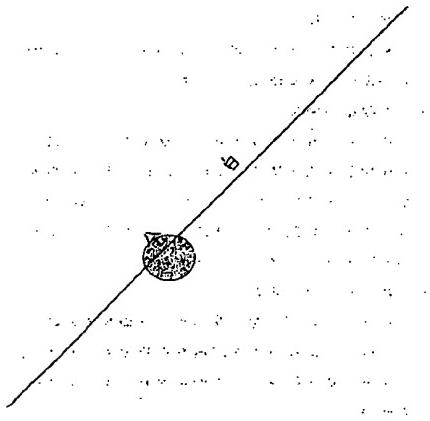
5 gオートクレーブに塩化ビニル7.0重量部、塩化ビニリデン2.6重量部、メタリルクロライド4重量部、懸濁剤としてG H-23 (ケン化度88モル%の部分ケン化ポリビニルアルコール、日本合成樹脂) 1.0重量部を使用し、触媒として2-エチルヘキシルペーパーキシジカーボネット0.5重量部及び純水2.00重量部を仕込み、500 rpmの攪拌下にて60°Cで20Hr懸濁重合を行なった。過心脱水後、乾燥して重合体粉末を得た。重合収率は8.8重量%であった。

この重合体粉末をロータとしてシングルピンを使用したピンミル型粉砕機ホソカワ/マイクロACM-10バルベライザ(ホソカワミクロン製)により、常温下で粉碎した。

この重合体粉末100重量部に平均粒径1.0μの水酸化アルミニウム粉末C-301(住友アルミニウム製鐵㈱商品名)6重量部を加え、十分に混合して粉末状組成物を得た。これについて物性評価を行なった結果表1の如くであった。

1.1

次いで脱水乾燥後重合体粉末を得た。得られた重合体粉末に対し表-1の水酸化アルミニウム粉末を実施例1と同様に混合して粉末状組成物を得た。これについて物性評価を行なった結果を表-1に示す。



1.1

実施例2~7及び比較例1~5

実施例1に於いて、単量体組成、水酸化アルミニウムの使用量又はその平均粒径を変更した以外は全て同一条件とし物性評価を行なった。その結果は表1のごとくであった。

実施例8~9

表-1に示す単量体組成及びスケール防止剤として亜硝酸ソーダを0.002部用い、その他実施例1と同様の懸濁剤、触媒及び搅拌条件で次のように滴液重合を行なった。

通常の5L重合器の上部にチャンバーを設け、重合器とチャンバーを連結管で結び重合器内は清液とし、チャンバー内には水を注入して液面を形成した。

またチャンバー内の気相部には窒素ガスを圧入し、該圧力を重合恒度上昇による蒸気圧と等しいか又はそれ以上の圧力とした。

昇華完了後からチャンバー内に水を注入しつつ20Hr懸濁重合を行なった(滴液重合の詳細は特開昭56-125411号公報に記載のとおり)。

1.2



1.2

表 - 1

	突出部1	突出部2	突出部3	突出部4	突出部5	突出部6	突出部7	突出部8	突出部9	突出部10	突出部11	突出部12	突出部13	突出部14	突出部15	突出部16	突出部17	突出部18	突出部19	突出部20	突出部21	突出部22	突出部23	突出部24	突出部25	
中性化ビニル(111.6)	7.0	7.0	6.2	7.2	7.0	2.6	4.6	4.8	9.6	-	5.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0		
中性化ビニルデシン(111.6)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	-	9.6	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
西田メタリクロライド(111.6)	4	4	4	12	2	-	-	-	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
アクリルクロライド(111.6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
立合取扱(111.6)	88	88	88	82	91	86	85	83	80	63	55	84	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	
体積 12.5μ以上(質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	5	2.1	3.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
密度 7.4~12.5μ(質量%)	1	1	1	5	7	2	3	12	14	23	48	43	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
分布 4.4~7.4μ(質量%)	7	7	7	11	13	9	15	22	24	17	10	4	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
平均粒径(μ)	1.7	1.7	1.7	2.3	3.0	1.5	2.6	4.5	4.8	8.3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
水酸化アルミニウム(Ⅱ)	C-301	C-301	C-301	C-303 ¹⁾																						
平均粒子径(μ)	10	10	10	25	25	25	25	15	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
水面凹凸部/五倍粒径(質量%)	4/100	2/100	10/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100	6/100
滑り抵抗性(%)	170	140	180	160	170	160	170	160	170	160	170	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
分離温度(℃)	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
燃焼熱(大気)(kJ/2.5m)	1.4	1.5	1.5	1.7	1.2	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
引火点(タッチング性(目視観察))	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

C-303¹⁾、C-315²⁾、C-315³⁾、C-125³⁾、C-3-125⁴⁾、各々性炭アルミニウム製鐵錫製商品名特許出願人
東亞合資化學工業株式會社